

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3232512号

(P 3 2 3 2 5 1 2)

(45) 発行日 平成13年11月26日 (2001. 11. 26)

(24) 登録日 平成13年9月21日 (2001. 9. 21)

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

C09B 23/00

C09B 23/00

L

B41M 5/26

G11B 7/24

516

G11B 7/24

516

B41M 5/26

Y

請求項の数11 (全16頁)

(21) 出願番号 特願2000-31773 (P 2000-31773)

(22) 出願日 平成12年2月9日 (2000. 2. 9)

(65) 公開番号 特開2001-11329 (P 2001-11329 A)

(43) 公開日 平成13年1月16日 (2001. 1. 16)

審査請求日 平成13年3月29日 (2001. 3. 29)

(31) 優先権主張番号 特願平11-119142

(32) 優先日 平成11年4月27日 (1999. 4. 27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000155908

株式会社林原生物化学研究所

岡山県岡山市下石井1丁目2番3号

(72) 発明者 芳坂 綾子

岡山県岡山市関4番地の7

(72) 発明者 河田 敏雄

岡山県岡山市青江三丁目7番5号

(72) 発明者 安井 茂男

岡山県岡山市福島二丁目10番9号

審査官 穴吹 智子

(56) 参考文献 特開 平5-147356 (J P, A)

特開 平8-108630 (J P, A)

特開 平7-70453 (J P, A)

特開2000-265076 (J P, A)

特公 平7-51682 (J P, B2)

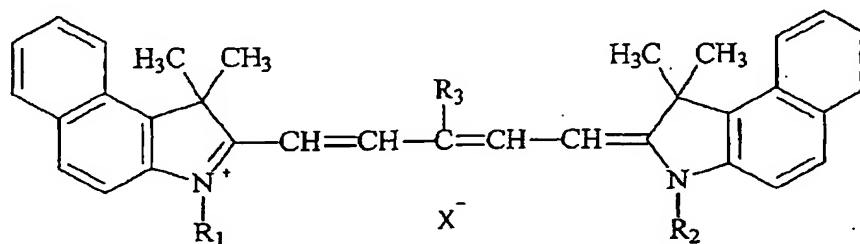
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シアニン色素

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式1で表されるシアニン色素。

一般式1:



一般式1において、 R_1 はメチル基又はエチル基を表す。 R_2 は、 R_1 とは相違する、直鎖状又は分岐を有するアルキル基を表す。 R_3 はハロゲン基を表す。 X^- は、弗素と、燐又はアンチモンを含んでなる無機酸イ

【化1】

オンを表す。

【請求項2】 X^- が六弗化燐酸イオン又は六弗化アンチモン酸イオンである請求項1に記載のシアニン色素。

【請求項3】 波長780nm付近の可視光を実質的に

吸収する請求項1又は2に記載のシアニン色素。

【請求項4】 2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノールにおける20℃の溶解度が1.2mg/mlを上回る請求項1、2又は3に記載のシアニン色素。

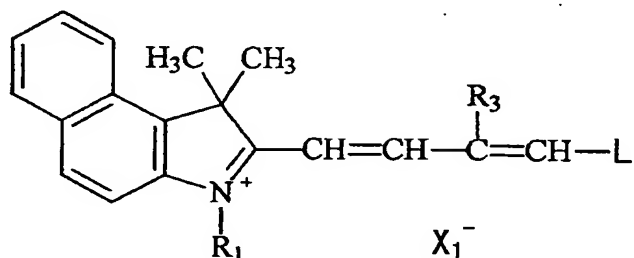
【請求項5】 請求項1乃至4のいずれかに記載のシアニン色素を含んでなる光吸収材。

【請求項6】 薄膜状態において波長780nm付近のレーザー光に感度を有する請求項5に記載の光吸収材。

【請求項7】 請求項1乃至4のいずれかに記載のシアニン色素を含んでなる光記録媒体。

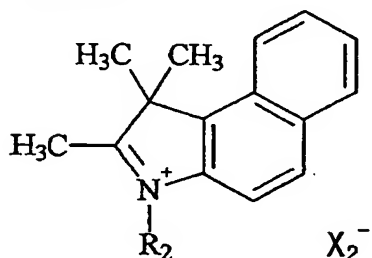
【請求項8】 記録層が、請求項1乃至4のいずれかに

一般式2:



【化3】

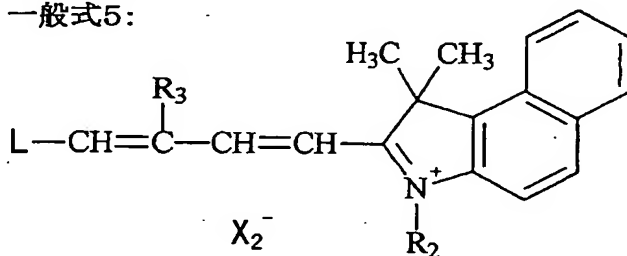
一般式3:



一般式2及び一般式3において、 X_1^- 及び X_2^- は適宜の対イオンを、また、Lは適宜の脱離基を表す。

【請求項11】 一般式1に対応する R_1 を有する一般式4で表される化合物に、一般式1に対応する R_2 及び R_3 を有する一般式5で表される化合物を反応させる工程を

一般式5:



一般式4及び一般式5において、 X_1^- 及び X_2^- は適宜の対イオンを、また、Lは適宜の脱離基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は光吸収材として有用なシアニン色素に関するものであって、とりわけ、光記録媒体において有用な新規インドレニン系ペンタメチ

記載のシアニン色素と適宜の耐光性改善剤をそれぞれ含んでなる請求項7に記載の光記録媒体。

【請求項9】 雷込光として波長780nm付近のレーザー光を用いる請求項7又は8に記載の光記録媒体。

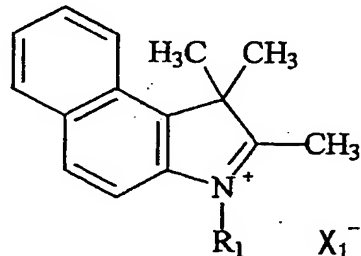
【請求項10】 一般式1に対応する R_1 及び R_3 を有する一般式2で表される化合物に、一般式1に対応する R_2 を有する一般式3で表される化合物を反応させる工程を経由する請求項1乃至4のいずれかに記載のシアニン色素の製造方法。

10 【化2】

經由する請求項1乃至4のいずれかに記載のシアニン色素の製造方法。

【化4】

一般式4:



【化5】

ンシアニン色素に関するものである。

【0002】

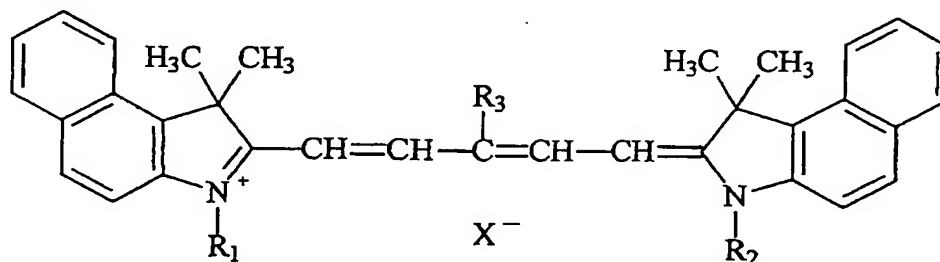
【従来の技術】 マルチメディア時代の到来に伴い、CD-R（コンパクトディスクを利用する追記型メモリ）やDVD-R（デジタルビデオディスクを利用する追記型メモリ）などの光記録媒体が脚光を浴びている。光記録媒体は、テルル、セレン、ロジウム、炭素、硫化水素な

どの無機物を用いて記録層を構成する無機穴あけ型光記録媒体と、有機色素化合物を主体とする光吸収材により記録層を構成する有機穴あけ型光記録媒体に大別することができる。

【0003】このうち、有機穴あけ型光記録媒体は、通常、シアニン色素を2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール（以下、「TFP」と略記する。）などの有機溶剤に溶解し、溶液をポリカーボネートの基板に塗布し、乾燥して記録層を形成した後、金、銀、銅などの金属による反射層及び紫外線硬化樹脂などによる保護層を順次密着させて形成することによって作製される。有機穴あけ型光記録媒体は、無機穴あけ型のものと比較して、読取光や自然光などの環境光によって記録層が変化し易いという欠点はあるものの、光吸収材を溶液にして直接基板に塗布することによって記録層を構成し得ることから、光記録媒体を低廉に作製できる利点がある。加えて、有機穴あけ型光記録媒体は、有機物を主体に構成されるので、湿気や海水にさらされる環境下でも腐食し難い利点があることと、有機穴あけ型光記録媒体の一種である熱変形型光記録媒体の出現によって、光記録媒体に記録された情報をコンパクトディスクの読取装置を用いて読み取れるようになったことから、今や廉価な光記録媒体の主流になりつつある。

【0004】有機穴あけ型光記録媒体の緊急の課題は、例えば、新海正博らが『染料と薬品』、第41巻、第5号、124乃至134頁（1996年）で述べているように、特性、品質のよい光記録媒体を歩留りよく効率的に作製すべく、有機溶剤における溶解性に優れたシアニン色素を開発することにある。現行規格のCD-Rにおいては、情報の書込に用いるレーザー光との兼合から、シアニン色素としては、カルボシアニンを形成するための連結基が5個のメチン基からなるペンタメチンシアニン色素が望ましいとされている。対イオンとしては、過塩素酸イオンを対イオンとする従来のシアニン色素が爆発し易く、取扱いが難しかったことや、反射層を形成するのに、貴金属のうちでは化学反応し易い銀が採用されだしたことから、最近では、六弗化リン酸イオンなどの含弗素アニオンを対イオンとする熱安定性に優れた安全なシアニン色素が望まれるようになった。しかしながら、

一般式1:



【0009】一般式1において、R₁はメチル基又はエ

含弗素アニオンを対イオンとするペンタメチンシアニン色素は、例えば、日本国特許第2, 594, 443号公報及び特開平3-97586号公報に提案されているものも含めて、光記録媒体の作製に汎用される有機溶剤、とりわけ、蒸発速度が大きい有機溶剤における溶解度が充分でないことから、含弗素アニオンを対イオンとするペンタメチンシアニン色素を斯かる溶剤に溶解し、溶液を光記録媒体の基板に回転塗布して記録層を形成する作業の効率を上げたり、特性、品質のよい光記録媒体を歩留りよく製造するのが困難となっていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】斯かる状況に鑑み、この発明の課題は、CD-Rなどの光記録媒体において有用な、含弗素アニオンを対イオンとする溶解性に優れた有機色素化合物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】この課題を解決すべく、本発明者が鋭意研究し、検索したところ、3, 3-ジメチル-2-(1, 3-ブタジエニル)-3H-ベンゾインドレニウム骨格を有する化合物に2, 3, 3-トリメチル-3H-ベンゾインドレニウム骨格を有する化合物を反応させる工程を経由して得ることのできる、含弗素アニオンを対イオンとする特定のインドレニン系ペンタメチンシアニン色素は、可視領域に吸収極大を有することから、可視光を吸収する有機化合物が必要とされる諸分野において多種多様の用途を有することを見出した。斯かるシアニン色素のうちでも、薄膜状態において波長780nm付近のレーザー光を実質的に吸収し、かつ、TFPなどの有機溶剤における溶解度が大きいものは、CD-Rなどの光記録媒体の記録層を構成する光吸収材として極めて有用であることが判明した。この発明は、新規な有機色素化合物の創製と、その産業上有用な特性の発見に基づくものである。

【0007】

【発明の実施の形態】この発明は、上記の課題を、一般式1で表されるインドレニン系ペンタメチンシアニン色素を提供することによって解決するものである。

【0008】

【化6】

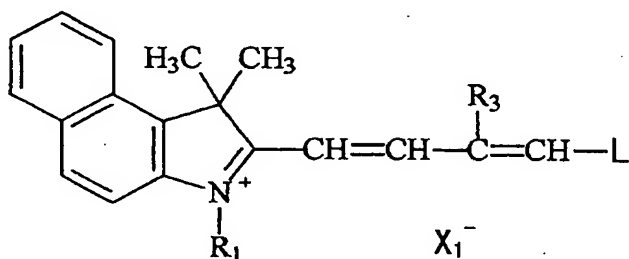
チル基を、また、R₁は、R₂とは相違する、直鎖状又は

分岐を有するアルキル基を表す。R₁は水素原子か、あるいは、ハロゲン基及び低級アルキル基から選ばれる置換基を表す。また、X⁻は、弗素と、周期律表における第15族の金属元素を含んでなるアニオンを表す。

【0010】R₁及びR₂についてより具体的に説明すると、R₁としては、通常、炭素数12までの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、5-メチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などが挙げられる。ただし、R₁は、R₁がメチル基の場合には、メチル基以外のアルキル基から選択され、また、R₁がエチル基の場合には、エチル基以外のアルキル基から選択される。R₂は水素原子か、あるいは、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基及び炭素数6までの直鎖状若しくは分岐を有する、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などの低級アルキル基から選択される。

【0011】X⁻については、それが弗素と周期律表における第15族の金属元素を含んでなるアニオンである

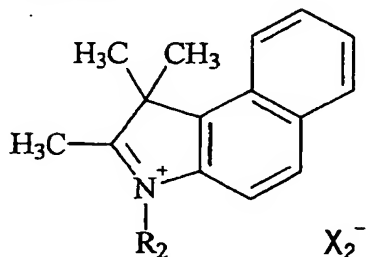
一般式2:



【0014】

【化8】

一般式3:



【0015】

【化9】

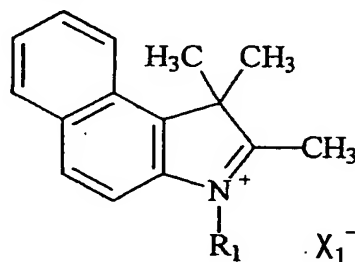
かぎり特に制限はなく、要は、用途に応じて光吸収特性や有機溶剤における溶解性などを指標に適宜のものとするればよい。光記録媒体に用いる場合には、金属を含有する反射層を変質させ難い、弗素と燐又はアンチモンを含んでなる、例えば、六弗化リン酸イオン、六弗化アンチモン酸イオンなどが好適である。

【0012】この発明のシアニン色素は種々の方法で製造することができるが、経済性を重視するのであれば、3,3-ジメチル-2-(1,3-ブタジエニル)-3H-ベンゾインドレニウム骨格を有する化合物に2,3,3-トリメチル-3H-ベンゾインドレニウム骨格を有する化合物を反応させる工程を経由する方法が有利である。この方法によるときは、例えば、一般式1に対応するR₁及びR₂を有する一般式2で表される化合物に、一般式1に対応するR₂を有する一般式3で表される化合物を反応させるか、あるいは、一般式1に対応するR₁を有する一般式4で表される化合物に、一般式1に対応するR₂及びR₃を有する一般式5で表される化合物を反応させることによって、この発明のシアニン色素が好収量で生成する。

【0013】

【化7】

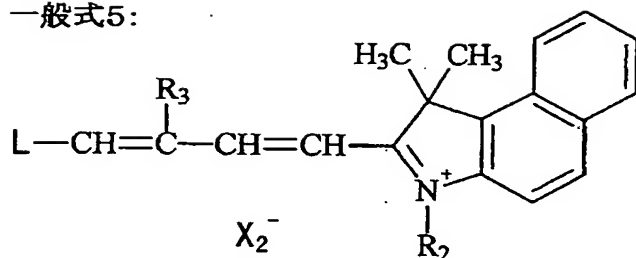
一般式4:



【0016】

【化10】

一般式5:



【0017】すなわち、反応容器に一般式2及び一般式3で表される化合物か、あるいは、一般式4及び一般式5で表される化合物をそれぞれ適量とり（通常等モル）、酢酸、無水酢酸、無水プロピオン酸、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、クレゾール、ベンジルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、アセトニトリル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、水などの溶剤かそれらの混液に溶解し、必要に応じて、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピペリジン、モルホリン、ピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンなどの塩基性化合物を添加した後、加熱・攪拌しながら0.5乃至5時間反応させる。その後、反応混合物のまま、必要に応じて、通常対イオン交換反応に供することによって、特定の含弗素アニオンを対イオンとするこの発明のシアニン色素を得る。後記する化学式1乃至化学式12で表されるシアニン色素は、いずれも、この方法によって所望量を製造することができる。

【0018】なお、一般式2乃至一般式5において、 X_1^- 及び X_2^- は一般式1における X^- と同じか異なる適宜の対イオンを表し、個々の対イオンとしては、六弗化燐酸イオン、ハロゲンイオン、燐酸イオン、過塩素酸イオン、過硫酸イオン、六弗化アンチモン酸イオン、六弗化錫酸イオン、硼化水素酸イオン、四弗硼酸イオンなどの無機酸イオンや、チオシアン酸イオン、ベンゼン

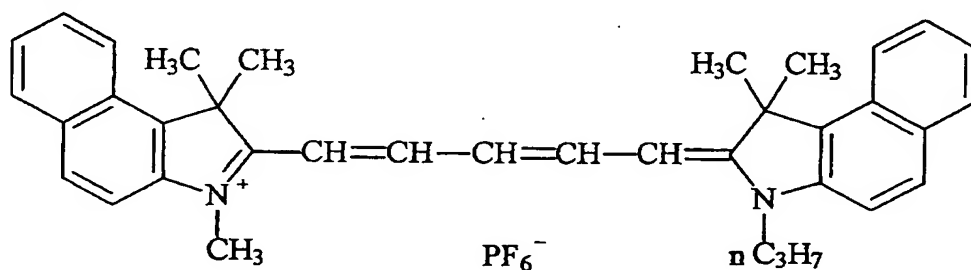
スルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、ベンゼンカルボン酸イオン、アルキルカルボン酸イオン、トリハロアルキルカルボン酸イオン、アルキル硫酸イオン、トリハロアルキル硫酸イオン、ニコチン酸イオンなどの有機酸イオンなどが挙げられる。 X_1^- 及び X_2^- の一方若しくは両方が所定の含弗素アニオンでない場合には、既述のとおり、反応終了後、常法にしたがって対イオン交換する。一般式2乃至一般式5を通じて、Lは適宜の脱離基であって、通常、アニリノ基、p-トルイジノ基、p-メトキシアニリノ基、p-エトキシカルボニルアニリノ基、N-アセチルアニリノ基などのアニリン又はアニリン誘導体の1価基が採用される。ちなみに、一般式2乃至一般式5で表される化合物は、例えば、同じ特許出願人による特開平10-316655号公報に記載された方法により調製することができる。

【0019】この発明によるシアニン色素の具体例としては、例えば、化学式1乃至化学式12で表される化合物が挙げられる。これらは、いずれも、可視領域に吸収極大を有し、その多くは薄膜状態において波長780nm付近のレーザー光を実質的に吸収する。加えて、これらのシアニン色素は、光記録媒体の作製に頻用される、例えば、TFPなどの有機溶剤における溶解度が大きいことから、書込光として波長780nm付近のレーザー光を用いる、例えば、CD-Rなどの光記録媒体の記録層を構成する材料として極めて有用である。

【0020】

【化11】

化学式1:



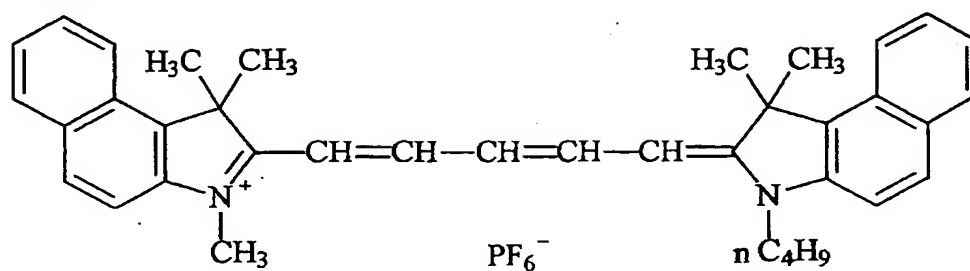
【0021】

【化12】

11

12

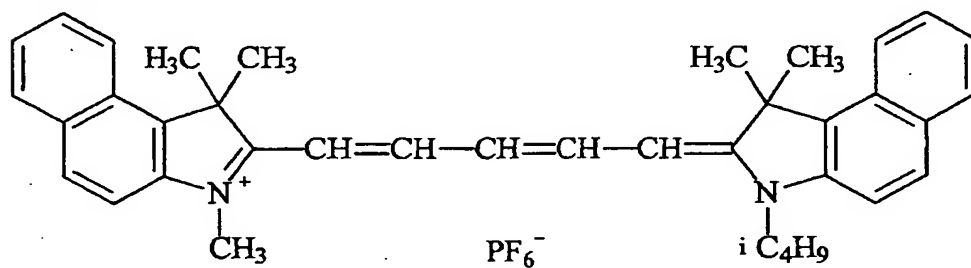
化学式2:



[0 0 2 2]

[化 1 3]

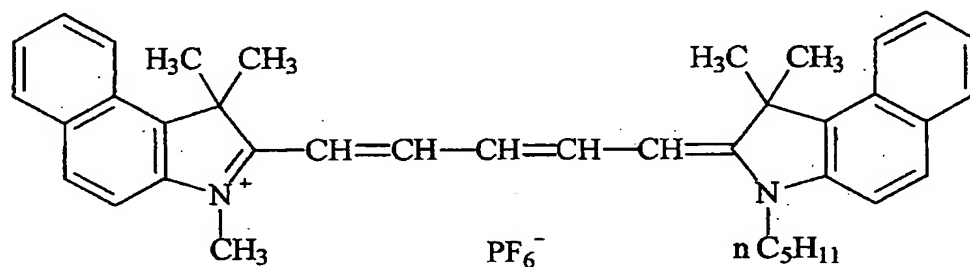
化学式3:



[0 0 2 3]

[化 1 4]

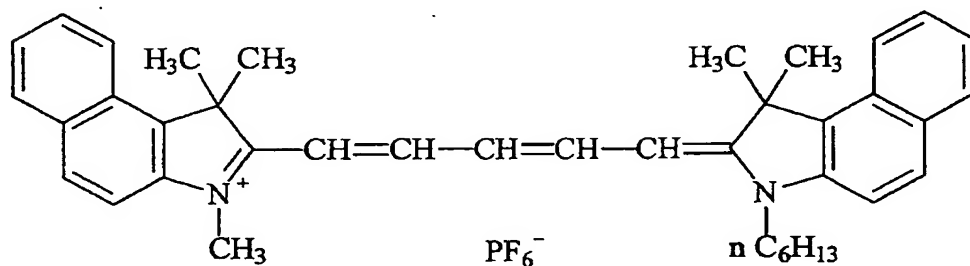
化学式4:



[0 0 2 4]

[化 1 5]

化学式5:



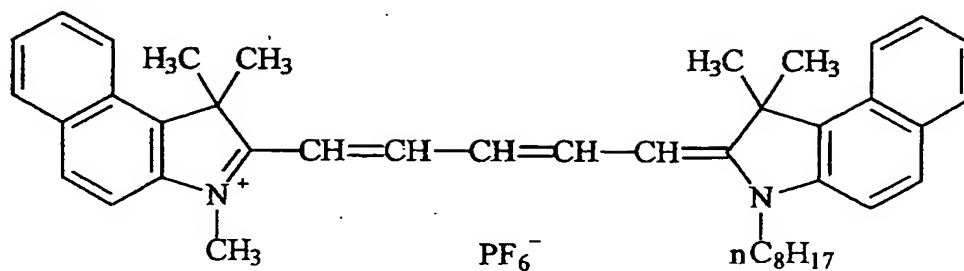
[0 0 2 5]

[化 1 6]

13

14

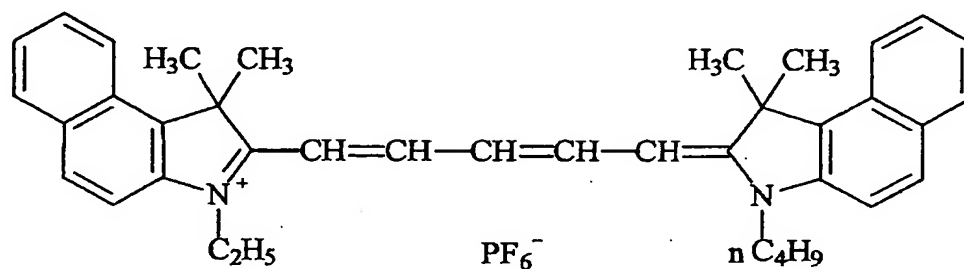
化学式6:



[0 0 2 6]

10 [化 1 7]

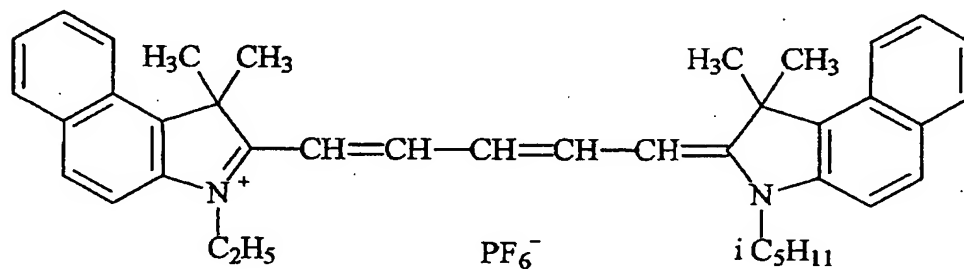
化学式7:



[0 0 2 7]

[化 1 8]

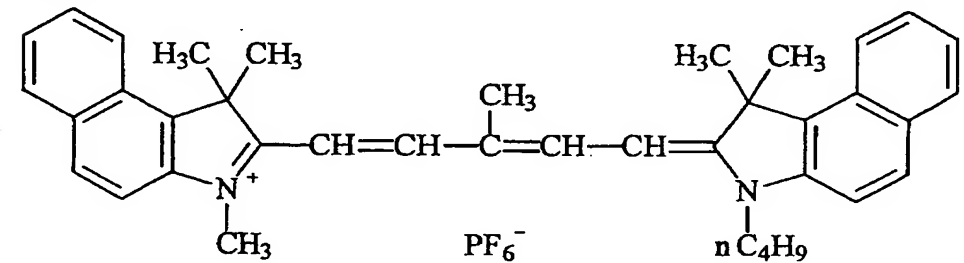
化学式8:



[0 0 2 8]

[化 1 9]

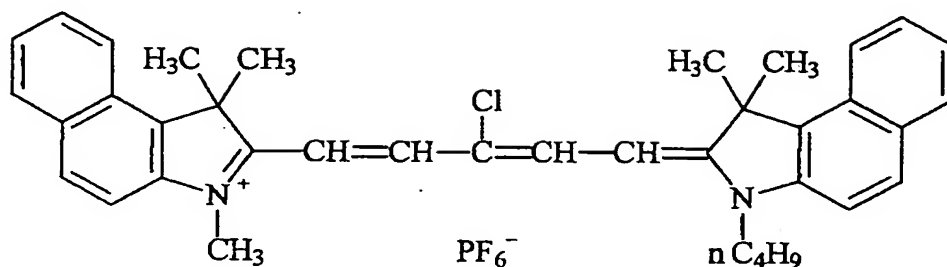
化学式9:



[0 0 2 9]

[化 2 0]

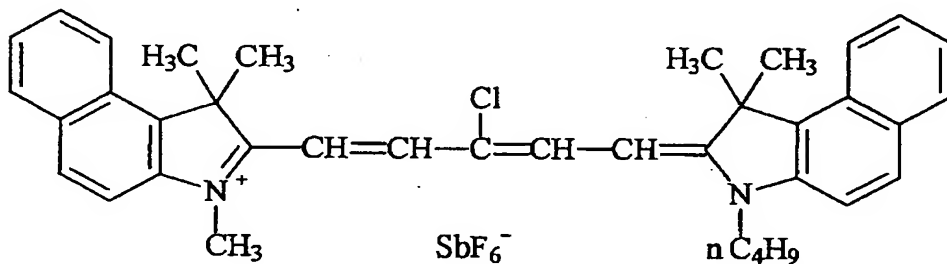
15
化学式10:



【 0 0 3 0 】

【化 2 1】

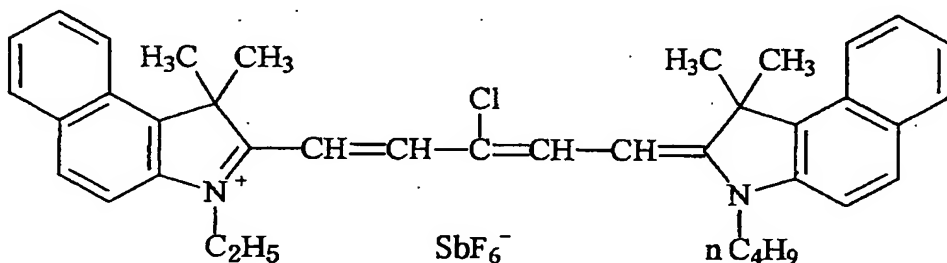
化学式11:



【 0 0 3 1 】

【化 2 2】

化学式12:



【 0 0 3 2 】 斯くして得られるこの発明のシアニン色素は、用途によっては反応混合物のまま用いられることもあるが、通常、使用に先立って、例えば、溶解、抽出、分液、傾斜、沈澱、濾過、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、結晶化、昇華などの類縁化合物を精製するための汎用の方法により精製され、必要に応じて、これらの精製方法は組み合わせて適用される。なお、この発明のシアニン色素をCD-Rなどの光記録媒体における光吸収材として用いる場合には、使用に先立って、蒸留、結晶化及び／又は昇華などの方法によって精製しておくのが望ましい。

【 0 0 3 3 】 この発明の光吸収材は、斯かるシアニン色素の1又は複数を含んでなり、かつ、それらのシアニン色素が可視光を実質的に吸収するという性質を利用する光吸収材全般を包含するものであって、光吸収材の組成や物理的形態は問わない。したがって、この発明の光吸収材は一般式1で表されるシアニン色素からなるもので

あっても、一般式1で表されるシアニン色素とともに、用途に応じたそれ以外の成分を1又は複数含んでなるものであってもよい。この発明の光吸収材を有利に用い得る分野の一つは光記録媒体の分野であって、斯かる分野において、この発明の光吸収材は有機穴あけ型光記録媒体、とりわけ、書込光として波長780nm付近のレーザー光、通常、775乃至795nmのレーザー光を用いるCD-Rなどの光記録媒体における記録層を構成するための材料として好適である。この発明の光吸収材を光記録媒体に用いる場合には、この発明の目的を逸脱しない範囲で、一般式1で表されるシアニン色素とともに、必要に応じて、例えば、他の色素化合物を含んでなる光吸収材、耐光性改善剤、バインダー、分散剤、離燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などの光記録媒体に汎用される材料を1又は複数含有せしめてもよい。既述のとおり、この発明によるシアニン色素の多くは有機溶剤における溶解度が大きいので（TFPにおける20℃の溶解度が12mg/mlを上回る）、斯かる

シアニン色素を含んでなるこの発明の光吸収材は、CD-Rなどの光記録媒体に用いると、光吸収材を有機溶剤に溶解し、溶液を光記録媒体の基板に塗布する作業の効率を上げたり、特性、品質に優れた光記録媒体を歩留りよく作製するのが容易となる。

【0034】そこで、この発明による光吸収材の用途につき、光記録媒体を例にとりて説明すると、この発明による光吸収材は光記録媒体に用いるに際して特殊な処理や操作を必要としないことから、この発明による光記録媒体は公知の光記録媒体に準じて作製することができる。例えば、光吸収材として、この発明のシアニン色素の1又は複数に、記録層における反射率や光吸収率を調節すべく、必要に応じて、他の光吸収材の1又は複数を含むせしめ、さらに、耐光性改善剤、バインダー、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などを1又は複数添加したうえで有機溶剤に溶解し、溶液を噴霧法、浸漬法、ローラー塗布法、回転塗布法などにより基板の片面に均一に塗布し、乾燥させて記録層となるシアニン色素の薄膜を形成した後、必要に応じて、反射率が65%以上、望ましくは、75%以上になるように、真空蒸着法、化学蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などにより、金、銀、銅、白金、アルミニウム、コバルト、錫、ニッケル、鉄、クロムなどの金属か、あるいは、汎用の有機系反射層用材による記録層に密着する反射層を形成したり、傷、埃、汚れなどから記録層を保護する目的で、難燃剤、安定剤、帯電防止剤などを含有せしめた紫外線硬化樹脂や熱硬化性樹脂などを回転塗布し、光照射するか加熱して硬化させることによって反射層に密着する保護層を形成する。

【0035】耐光性改善剤としては、例えば、ニトロソジフェニルアミン、ニトロソアニリン、ニトロソフェノール、ニトロソナフトールなどのニトロソ化合物や、テトラシアノキノジメタン化合物、ジインモニウム塩、ビス〔2'-クロロ-3-メトキシ-4-(2-メトキシエトキシ)ジチオベンジル〕ニッケル(商品名『NKX-1199』、株式会社林原生物化学研究所製造)、ホルマザン金属錯体などの金属錯体が用いられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。望ましい耐光性改善剤はニトロソ化合物やホルマザン金属錯体を含んでなるものであり、特に望ましいのは、同じ特許出願人による特開2000-344750公報(特願平11-88983号、発明の名称「フェニルピリジルアミン誘導体」)に開示されたフェニルピリジルアミン骨格を有するニトロソ化合物や、ホルマザン化合物の1又は複数配位子とする、例えば、ニッケル、亜鉛、コバルト、鉄、銅、パラジウムなどとの金属錯体を含んでなるものである。斯かる耐光性改善剤と併用するときには、有機溶剤におけるこの発明のシアニン色素の溶解性を低下させたり、望ましい光特性を実質的に損なうことなく、読取光や自然光などの環境光への露光によるシアニン色素

の劣化、退色、変色、変性などの望ましくない変化を効果的に抑制することができる。配合比としては、通常、シアニン色素1モルに対して耐光性改善剤を0.01乃至5モル、望ましくは、0.1乃至1モルの範囲で加減しながら含有せしめる。

【0036】この発明のシアニン色素は、諸種の有機溶剤において実用上全く支障のない溶解性を発揮するので、シアニン色素を基板に塗布するための有機溶剤にも制限がない。したがって、この発明による光記録媒体の作製にあつては、例えば、光記録媒体の作製に頻用されるTFPか、あるいは、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン、tert-ブチルシクロヘキサン、オクタン、シクロオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジブromoエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、 α -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブタノール、1-メトキシ-2-ブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、4-メトキシ-1-ブタノール、イソブチルアルコール、ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、2-メトキシエタノール(メチルセロソルブ)、2-エトキシエタノール(エチルセロソルブ)、2-イソプロポキシ-1-エタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、アニソール、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、フルフラール、アセトン、1,3-ジアセチルアセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、燐酸トリメチルなどのエステル類、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチル燐酸トリアミドなどのアミド類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類、エチレンジアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、N-メチルピロリドンなどのアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫化合物をはじめとするTFP以外の汎用の有機溶剤から選択し、必要に応じて、これらを適宜混合して用いる。

【0037】とりわけ、この発明のシアニン色素は、例えば、TFPやメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジアセトンアルコールなどの蒸発し易い有機溶剤における溶解度が大きいので、斯かる溶剤にこの発明のシアニン色素を溶解し、基板に塗布しても、乾燥後、シアニン色素の結晶が出現したり、記録層の膜厚や表面が不均一になることがない。また、この発明のシアニン色素の多くは、非ハロゲン溶剤である、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのアルコール類、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノンなどのケトン類において良好な溶解性を発揮する。この発明のシアニン色素を斯かるアルコール類に溶解して基板に塗布するときには、溶剤によって基板を傷めたり、環境を汚染し難い実益がある。

【0038】基板も汎用のものでよく、通常、圧縮成形法、射出成形法、圧出射出成形法、フォトポリマー法

(2P法)、熱硬化一体成形法、光硬化一体成形法などにより適宜の材料を最終用途に応じて、例えば、直径12cm、厚さ0.6mm又は1.2mmのディスク状に形成し、これを単板で用いるか、あるいは、粘着シートや接着剤などにより適宜貼合せて用いる。基板の材料としては、実質的に透明で、波長400乃至850nmの範囲で80%以上、望ましくは、90%以上の光透過率を有するものであれば、原理上、材質は問わない。個々の材料としては、例えば、ガラス、セラミックのほか、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン(スチレン共重合体)、ポリメチルペンテン、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート・ポリスチレン-アロイ、ポリエステルカーボネート、ポリフタレートカーボネート、ポリカーボネートアクリレート、非晶性ポリオレフィン、メタクリレート共重合体、ジアリルカーボネートジエチレングリコール、エポキシ樹脂などのプラスチックが用いられ、通常、ポリカーボネートが頻用される。プラスチック製基板の場合、同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部は、通常、成形の際にトラック内周に転写される。その凹部は、形状については特に制限はないものの、平均幅が0.3乃至1.2 μ mの範囲になるように、また、深さが70乃至200nmの範囲になるようにする

のが望ましい。

【0039】この発明による光吸収材は、粘度を勘案しながら、前述のごとき有機溶剤における濃度が0.5乃至5%(w/w)の溶液にして、乾燥後の記録層の厚みが10乃至1,000nm、望ましくは、50乃至300nmになるように基板に均一に塗布される。溶液の塗布に先立って、基板の保護や接着性の改善などを目的に、必要に応じて、基板に下引層を設けてもよく、下引層の材料としては、例えば、イオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル樹脂、天然樹脂、シリコン、液状ゴムな

どの高分子物質が挙げられる。また、バインダーを用いる場合には、ニトロセルロース、燐酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、パルミチン酸セルロース、酢酸・プロピオン酸セルロースなどのセルロースエステル類、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロースなどのセルロースエーテル類、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのビニル樹脂、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、無水マレイン酸共重合体などの共重合樹脂類、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのアクリル樹脂類、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類などのポリマーが単独又は組合せて、重量比で、シアニン色素の0.01乃至10倍用いられる。

【0040】この発明による光記録媒体の使用方法について説明すると、斯くして得られるCD-Rなどの光記録媒体は、例えば、AlGaInP系、GaAsP系、GaAlAs系、InGaP系、InGaAsP系又はInGaAlP系の半導体レーザーか、あるいは、第二高調波発生素子(SHG素子)と組合せたYAGレーザーなどによる、例えば、発振波長775乃至795nmのレーザー素子を用いることによって、諸種の情報を高密度に書き込むことができる。読取には、書込におけると同様の波長か、あるいは、それをやや上回る、例えば、波長770乃至830nmのレーザー光を用いる。書込、読取の際のレーザー出力について言えば、この発明のシアニン色素と組合せて用いる耐光性改善材の種類と配合量にもよるけれども、この発明による光記録媒体においては、情報を書き込むときのレーザー出力は、ビットが形成されるエネルギーの閾値を越えて比較的強めに、一方、書き込まれた情報を読み取る際の出力は、その閾値を下回って比較的弱めに設定するのが望ましい。一般的には、1mW以上の出力、通常、3乃至30mWの範囲で書き込み、読取は1mWを下回る出力、通常、0.1乃至0.5mWの範囲で加減する。記録された情報は、光ピックアップにより、光記録媒体の記録面におけるビットとビットが形成されていない部分の反射光量又は透過光量の変化を検出することによって読み取る。

【0041】この発明による光記録媒体は、文字情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に記録することができるので、これらを記録・管理する

ための民生用及び業務用記録媒体として極めて有用である。この発明による光記録媒体を用い得る個々の業種と情報の形態としては、例えば、建設・土木における建築・土木図面、地図、道路・河川台帳、アパチュアカード、建築物見取図、災害防止資料、配線図、配置図、新聞・雑誌情報、地域情報、工事報告書など、製造における設計図、成分表、処方、商品仕様書、商品価格表、パーツリスト、メンテナンス情報、事故・故障事例集、苦情処理事例集、製造工程表、技術資料、デッサン、ディテール、自社作品集、技術報告書、検査報告書など、販売における顧客情報、取引先情報、会社情報、契約書、新聞・雑誌情報、営業報告書、企業信用調査、在庫一覧など、金融における会社情報、株価記録、統計資料、新聞・雑誌情報、契約書、顧客リスト、各種申請・届出・免許・許認可書類、業務報告書など、不動産・運輸における物件情報、建築物見取図、地図、地域情報、新聞・雑誌情報、リース契約書、会社情報、在庫一覧、交通情報、取引先情報など、電力・ガスにおける配線・配管図、災害防止資料、作業基準表、調査資料、技術報告書など、医療におけるカルテ、病歴・症例ファイル、医療関係図など、塾・予備校におけるテキスト、問題集、教育用資料、統計資料など、大学・研究所における学術論文、学会記録、研究月報、研究データ、文献及び文献のインデックスなど、情報における調査データ、論文、特許公報、天気図、データ解析記録、顧客ファイルなど、法律における判例など、各種団体における会員名簿、過去帳、作品記録、対戦記録、大会記録など、観光における観光情報、交通情報など、マスコミ・出版における自社出版物のインデックス、新聞・雑誌情報、人物ファイル、スポーツ記録、テロップファイル、放送台本、官庁関係における地図、道路・河川台帳、指紋ファイル、住民票、各種申請・届出・免許・許認可書類、統計資料、公共資料などが挙げられる。とりわけ、1回のみ書き込めるこの発明の光記録媒体は、記録情報が改竄されたり消去されてはならない、例えば、カルテや公文書などの記録保存に加えて、美術館、図書館、博物館、放送局の電子ライブラリーとして極めて有用である。

【0042】この発明による光記録媒体のやや特殊な用途としては、コンパクトディスク、デジタルビデオディスク、レーザーディスク、MD（光磁気ディスクを用いる情報記録システム）、CDV（コンパクトディスクを利用するレーザーディスク）、DAT（磁気テープを利用する情報記録システム）、CD-ROM（コンパクトディスクを利用する読取専用メモリ）、DVD-ROM（デジタルビデオディスクを利用する読取専用メモリ）、DVD-RAM（デジタルビデオディスクを利用する書込可能な読取メモリ）、デジタル写真、映画、ビデオソフト、コンピューターグラフィック、出版物、放送番組、コマーシャルメッセージ、ゲームソフトなどの編集、校正、さらには、大型コンピューター、カーナビ

ゲーション用の外部プログラム記録手段としての用途が挙げられる。

【0043】以上においては、この発明によるシアニン色素の光記録媒体の分野における用途として、書込光として波長780nm付近のレーザー光を用いる有機穴あけ型光記録媒体への適用例を中心に説明してきた。しかしながら、光記録媒体の分野において、この発明によるシアニン色素の用途はCD-Rなどの光記録媒体だけではなく、DVD-Rなどの高密度光記録媒体において、例えば、波長650nm付近のレーザー光を実質的に吸収する他の有機色素化合物の1又は複数と組合せることによって、その光記録媒体における光吸収率や光反射率を調節及び／又は補正したり、波長650nm付近のレーザー光による励起エネルギーを斯かる有機色素化合物を介してこの発明のシアニン色素に移動させ、もって、この発明のシアニン色素を分解し、ビットを形成してもよい。さらに言えば、この発明でいう光記録媒体とは、この発明のシアニン色素が可視光を実質的に吸収するという性質を利用する記録媒体全般を意味するものであって、有機穴あけ型のもの以外に、例えば、有機色素化合物の光吸収に伴う発熱による発色剤と顕色剤の化学反応を利用する感熱発色方式や、基板の表面に設けられた周期的な凹凸パターンが斯かる発熱によって平坦化される現象を利用する、いわゆる、「蛾の目方式」のものであってもよい。

【0044】さらに、この発明のシアニン色素は可視領域に吸収極大を有し、可視光を実質的に吸収することから、この発明の光吸収材は、光記録媒体における用途に加えて、例えば、重合性化合物を可視光に露光させることによって重合させるための材料、太陽電池を増感させるための材料、さらには、種々の衣料を染色するための材料としても極めて有用である。また、この発明の光吸収材を、必要に応じて、紫外領域、可視領域及び／又は赤外領域の光を吸収する他の光吸収材の1又は複数とともに、衣料一般や、衣料以外の、例えば、ドレープ、レース、ケースメント、プリント、ベネシャンブラインド、ロールスクリーン、シャッター、のれん、毛布、布団、布団側地、布団カバー、布団綿、シーツ、座布団、枕、枕カバー、クッション、マット、カーベット、寝袋、テント、自動車の内装材、ウインドガラス、窓ガラスなどの建寝装用品、紙おむつ、おむつカバー、眼鏡、モノクル、ローネットなどの保健用品、靴の中敷、靴の内張地、鞆地、風呂敷、傘地、パラソル、ぬいぐるみ及び照明装置や、例えば、ブラウン管ディスプレイ、液晶ディスプレイ、電界発光ディスプレイ、プラズマディスプレイなどの情報表示装置用のフィルター類、パネル類及びスクリーン類、サングラス、サンルーフ、サンバイザー、PETボトル、貯蔵庫、ビニールハウス、寒冷紗、光ファイバー、ブリペイドカード、電子レンジ、オープンなどの覗き窓、さらには、これらの物品を包装、

充填又は収納するための包装用材、充填用材、容器などに用いるときには、生物や物品における自然光や人工光などの環境光による障害や不都合を防止したり低減することができるだけでなく、物品の色彩、色調、風合などを整えたり、物品から反射したり透過する光を所望の色バランスに整えることができる実益がある。

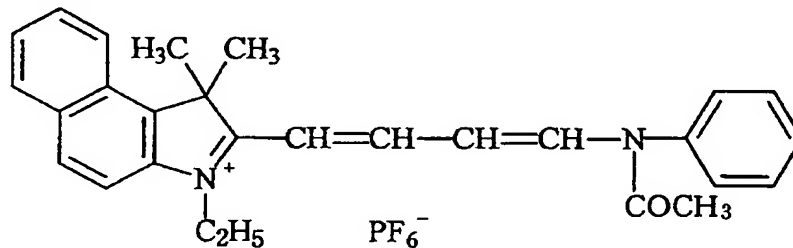
【0045】以下、この発明の実施の形態につき、実施例に基づいて説明する。

【0046】

【実施例1】〈シアニン色素〉

反応容器に変性アルコール40mlをとり、化学式13で表される化合物(1-エチル-3,3-ジメチル-2-[4-(N-フェニルアセトアミド)-1,3-ブタジエニル]-3H-ベンゾ[e]インドレニウム=ヘキ

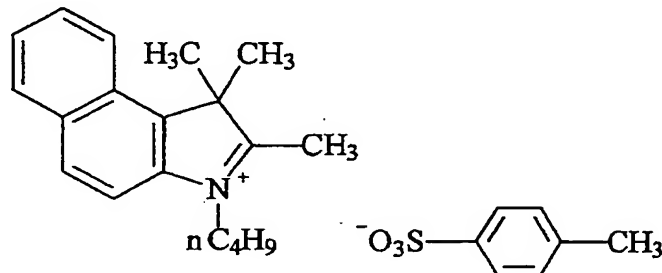
化学式13:



【0048】

【化24】

化学式14:



【0049】この結晶の一部をとり、融点を測定したところ、244乃至246℃であった。また、常法にしたがって、重クロロホルムにおける¹H-核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、化学シフトδ(ppm, TMS)が1.01(3H, t, J=7.5Hz, CH₃-), 1.44乃至1.53(5H, m, CH₂CH₂-,), 1.83(2H, qw, J=7.5Hz, -CH₂-,), 2.02(6H, s, CH₃-), 2.03(6H, s, CH₃-), 4.09(2H, t, J=7.5Hz, -CH₂-), 4.17(2H, q, J=7.5Hz, -CH₂-), 6.14(1H, d, J=14.1Hz, -CH=), 6.18(1H, d, J=14.1Hz, -CH=), 6.63(1H, t, J=12.6Hz, -CH=), 7.32(1H, d, J=8.1Hz, ArH), 7.34(1H, d, J=8.1Hz, ArH), 7.45(2H, t, J=7.5Hz,

サフルオロホスフェート)10.0gと、化学式14で表される化合物(1-ブチル-2,3,3-トリメチル-3H-ベンゾ[e]インドレニウム=p-トルエンスルホナート)10.2gをそれぞれ添加した後、55℃に加温し、攪拌しながらトリエチルアミン4.6mlを10分間かけて滴々加えた後、攪拌しながら同じ温度でさらに30分間反応させた。その後、氷水により反応混合物を冷却し、析出した粗結晶を濾取し、変性アルコールで洗浄した後、適量のアセトン/メタノール混液(容量比2:1)に加熱溶解し、濾過し、濃縮し、冷却し、再度濾過したところ、化学式7で表されるこの発明のシアニン色素の黄緑色結晶が5.4g得られた。

【0047】

【化23】

ArH)、7.60(2H, t, J=7.2Hz, ArH)、7.91(4H, d, J=7.8Hz, ArH)及び8.11乃至8.19(4H, m, ArH及び-C₃H=)の位置にそれぞれピークが観察された。

【0050】

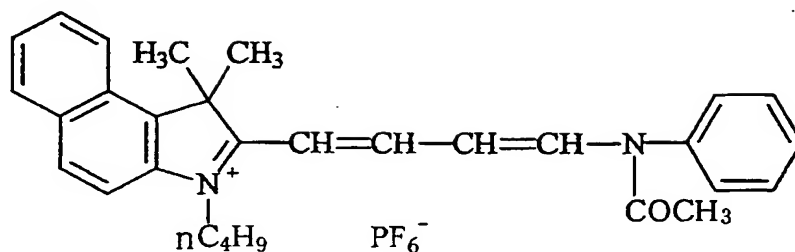
【実施例2】〈シアニン色素〉

化学式13及び化学式14で表される化合物に代えて、それぞれ、化学式15で表される化合物(1-ブチル-3,3-ジメチル-2-[4-(N-フェニルアセトアミド)-1,3-ブタジエニル]-3H-ベンゾ[e]インドレニウム=ヘキサフルオロホスフェート)10.0gと、化学式16で表される化合物(1,2,3,3-テトラメチル-3H-ベンゾ[e]インドレニウム=p-トルエンスルホナート)8.78gとを用いた以外は実施例1におけると同様にして、化学式2で表されるシアニン色素の緑色結晶を6.2g得た。

【 0 0 5 1 】

【 化 2 5 】

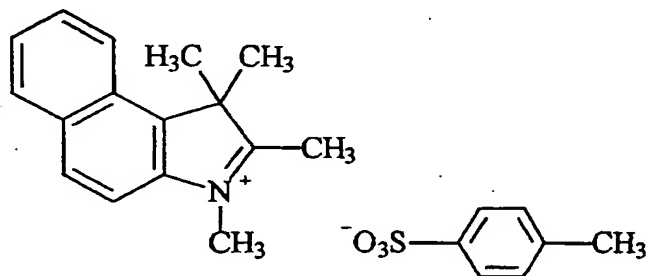
化学式15:



【 0 0 5 2 】

【 化 2 6 】

化学式16:



【 0 0 5 3 】 この結晶の一部をとり、融点を測定したところ、177乃至179℃であった。

【 0 0 5 4 】 なお、この発明のシアニン色素は、構造によって仕込条件及び収率に若干の違いはあるものの、化学式1乃至化学式12で表されるものを含めて、いずれも、実施例1又は実施例2の方法によるか、あるいは、それらの方法に準じて製造することができる。

【 0 0 5 5 】

【実施例3】 〈シアニン色素の光吸収特性〉

表1に示すこの発明のシアニン色素につき、常法にしたがって、メタノール溶液にした状態と、ガラス板上に製膜した状態における可視吸収スペクトルをそれぞれ測定した。結果を表1に示す。また、化学式2で表されるこの発明のシアニン色素については、図1に溶液状態及び薄膜状態における可視吸収スペクトルを示す。

【 0 0 5 6 】

【表1】

シアニン色素	吸収極大(nm)	
	溶液	薄膜
化学式 2	677	721
化学式 7	678	722
化学式 9	673	712
化学式10	678	718
化学式11	678	718
化学式12	678	719

【 0 0 5 7 】 表1の結果に見られるとおり、試験に供したこの発明のシアニン色素は、いずれも、溶液状態においては波長670乃至680nmに、また、薄膜状態においては波長710乃至730nmに吸収極大を示した。殊に、図1に見られるとおり、薄膜状態において、長波長側の吸収端が波長800nmを上回って延展していたことは、この発明のシアニン色素が吸収極大の長波長側で波長780nm付近のレーザー光を実質的に吸収することを物語っている。

【 0 0 5 8 】

【実施例4】 〈シアニン色素の溶解度〉

20℃に保ったTFP3mlに対して、絶えず未溶解のシアニン色素が存在するように、表2に示すこの発明のシアニン色素のいずれかを断続的に添加しつつ、3時間攪拌した。次に、同じ温度に保ちつつ、溶液を濾過することによって未溶解のシアニン色素を除去した後、通常の比色法により、TFP1mlにおけるシアニン色素の飽和濃度を決定した。併行して、化学式17乃至化学式20で表される公知の類縁化合物につき、同様にして飽和濃度を測定して対照とした。結果を表2に示す。

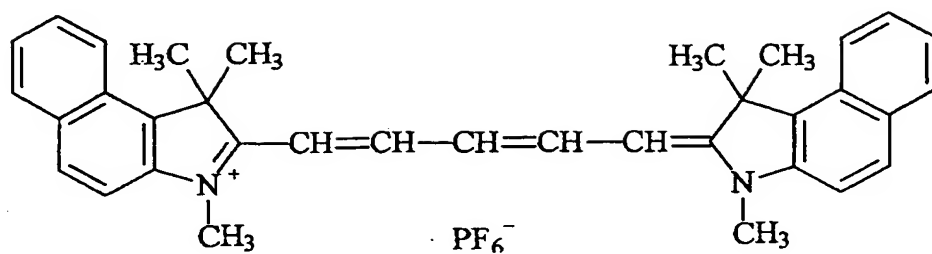
【 0 0 5 9 】

【 化 2 7 】

27

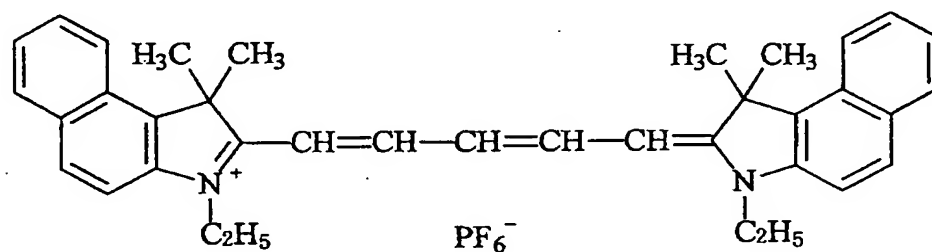
28

化学式17:



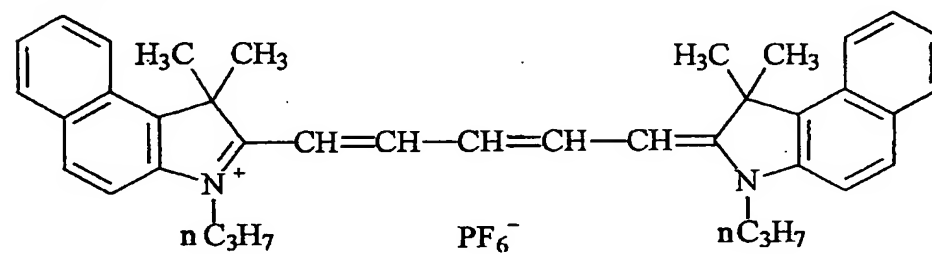
[0 0 6 0]

化学式18:



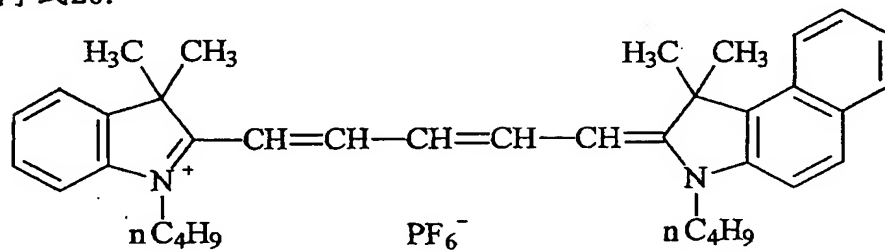
[0 0 6 1]

化学式19:



[0 0 6 2]

化学式20:



[0 0 6 3]

[表 2]

シアニン色素	飽和濃度(mg/ml)	備 考
化学式 2	65.7	本発明
化学式 6	84.1	本発明
化学式 7	63.8	本発明
化学式 9	36.9	本発明
化学式 10	47.3	本発明
化学式 11	49.8	本発明
化学式 12	47.4	本発明
化学式 17	11.7	対 照
化学式 18	11.1	対 照
化学式 19	11.5	対 照
化学式 20	10.7	対 照

【0064】表2の結果に見られるとおり、対照のペンタメチンシアニン色素は、いずれも、溶解度（飽和濃度）が12mg/ml未満であったのに対して、測定に供したこの発明のシアニン色素の溶解度はそれを有意に上回り、測定に供したもののなかで最も溶解度が低かった化学式9で表されるシアニン色素でも、対照のシアニン色素の3倍を上回る36.9mg/mlにも達する溶解度を示した。TFPは光記録媒体の作製に汎用される代表的な有機溶媒である。この発明のシアニン色素がTFPにおいて極めて大きな溶解度を示すことと、ガラス板上に形成した薄膜の状態で、波長720nm付近の可視領域に吸収極大を示し、長波長側の吸収端が波長800nmを上回って延展していたことは、この発明のシアニン色素がCD-Rなどの光記録媒体の記録層を構成する光吸収材として極めて有用であることを物語っている。

【0065】

【実施例5】（光記録媒体）

シアニン色素	反射率(%)	変調度(%)		3Tジッター(ナノ秒)		シンメトリー(%)
		11T	3T	ビット形成部	非ビット形成部	
化学式 9	66	84	42	16	25	-4
化学式10	67	85	45	26	32	-4

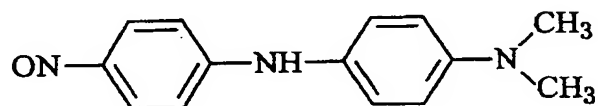
【0069】表3の結果に見られるとおり、本例の光記録媒体は、試験したすべての項目においてCD-Rに要求される規格を満たしていた。本例の光記録媒体は、いずれも、600MBを越える記録容量を有し、発振波長780nm付近のレーザー素子による光ピックアップを用いることにより、大量の文書情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に書き込むことができる。なお、発振波長780nmの半導体レーザー素子を用いて情報を書き込んだ記録面を電子顕微鏡で観察したところ、シアニン色素の晶出は全く観察されず、1

光吸収材として化学式9又は化学式10のいずれかで表されるこの発明のシアニン色素を濃度2%（w/w）になるようにTFPに加え、さらに、耐光性改善剤として、化学式21で表される公知のニトロソ化合物を濃度0.4%（w/w）になるように加えた後、超音波を印加して溶解した。この溶液を、常法にしたがって、トラック内周に同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部を転写しておいたポリカーボネート製のディスク状基板（直径12cm、厚さ1.2mm）の片面に均一に回転塗布し、乾燥して厚さ400nmの記録層を形成した。その後、基板に銀を真空蒸着し、記録層に密着する厚さ100nmの反射層を形成し、さらに、その反射層に公知の紫外線硬化樹脂（商品名『ダイキュアクリアSD1700』、大日本インキ化学工業株式会社製造）を均一に回転塗布した後、光照射して反射層に密着する保護層を形成して2種類の光記録媒体を作製した。

【0066】

【化31】

20 化学式21:



【0067】その後、発振波長780nm、書込出力10mWの光ピックアップを用い、常法にしたがって、本例の光記録媒体に線速度4.8m/秒（4倍速）で3T信号及び11T信号（T=4.3218MHz）をそれぞれ書き込んだ後、反射率、変調度、3Tジッター及びシンメトリー（平均読取出力における3T信号と11T信号とのずれ）を試験した。結果を表3に示す。

【0068】

【表3】

μm前後の微小なビットが規則正しく、高密度に形成されていた。

【0070】

【発明の効果】以上説明したとおり、この発明は新規なインドレニン系ペンタメチンシアニン色素の創製と、その産業上有用な諸特性の発見に基づくものである。この発明のシアニン色素は可視領域に吸収極大を有することから、可視光を吸収する有機化合物を必要とする、例えば、光記録媒体、光化学的重合、太陽電池及び染色をはじめとする諸分野に多種多様の用途を有する。とりわ

け、薄膜状態において波長 780 nm 付近のレーザー光を実質的に吸収するこの発明のシアニン色素は、CD-R などの光記録媒体の記録層を構成する光吸収材として極めて有用である。

【0071】さらに、この発明のシアニン色素の多くは、TFP などの有機溶剤における溶解度が大きいので、斯かるシアニン色素を含んでなる光吸収材は、光記録媒体の作製に当って、光吸収材を有機溶剤に溶解し、溶液を光記録媒体の基板に塗布する作業の効率を上げたり、特性、品質のよい光記録媒体を歩留りよく作製するのを容易ならしめる。加えて、この発明のシアニン色素は六弗化リン酸イオンなどの含弗素アニオンを対イオンとするものであることから、過塩素酸イオンを対イオンとする公知の類縁化合物とは違って、取扱い易く、光記録

媒体の反射層に銀を用いても、反射層を傷め難い実益がある。

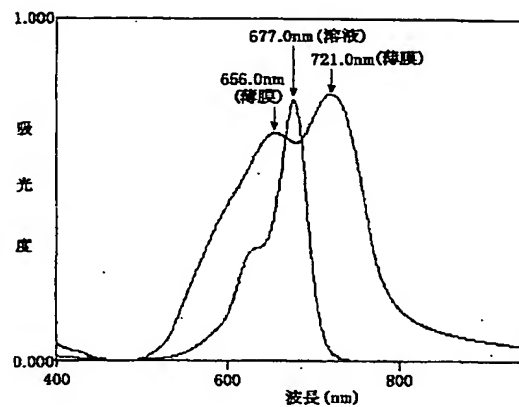
【0072】斯くも有用なシアニン色素は、3, 3-ジメチル-2-(1, 3-ブタジエニル)-3H-ベンゾインドレニウム骨格を有する化合物に2, 3, 3-トリメチル-3H-ベンゾインドレニウム骨格を有する化合物を反応させる工程を経由する方法により、所望量を製造することができる。

【0073】斯くも顕著な作用効果を奏するこの発明は、斯界に貢献すること誠に多大な、意義のある発明であるといえる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明によるシアニン色素の可視吸収スペクトルである。

【図1】



フロントページの続き

(58) 調査した分野 (Int. Cl. ⁷, D B 名)

C09B 23/00

B41M 5/26

G11B 7/24 516

C07D 209/60